

特開平7-70293

(43) 公開日 平成7年(1995)3月14日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G	61/02	N L F		
	65/28	N Q P		
C 0 8 L	65/00	L N Y		
	71/02	L Q E		
	101/00	L S Y		

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-243849	(71) 出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22) 出願日	平成5年(1993)9月3日	(72) 発明者	斉藤 学 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
		(72) 発明者	山本 榮 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
		(72) 発明者	伊藤 隆一 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

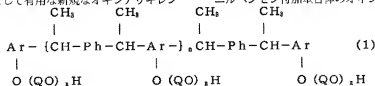
(54) 【発明の名称】 オキシアルキレンエーテル、帯電防止剤および樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 成形用樹脂や繊維の硬り込み用帯電防止剤および親水性付与剤として有用な新規なオキシアルキレン

エーテルを提供する。

【構成】 一般式(1)で示されるフェノール類・ジビニルベンゼン付加重合体のオキシアルキレンエーテル。

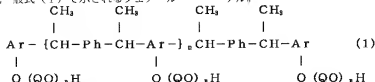


(上式中、Arはフェノール類の残基、Phはフェニレン基、Qは炭素数2~4のアルキレン基、mは1~40の整数、nは0~15の整数、m+2個のnは同一でも

異なってもよく、m+2個のnの合計は1~500である。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で示されるフェノール



(上式中、Ar はフェノール類の残基、Ph はフェニレン基、Q は炭素数 2~4 のアルキレン基、m は 1~4 の整数、n は 0~15 の整数、m+2 個の n は同一でも異なってもよく、m+2 個の n の合計は 1~500 である。)

【請求項 2】 該フェノール類が m-および/または p-ークレゾール、ハイドロキノン、ノニルフェノールまたはビスフェノール A である請求項 1 記載のオキシアルキレンエーテル。

【請求項 3】 該フェノール類・ジビニルベンゼン付加重体の重量平均分子量が 1,000~10,000 である請求項 1 または 2 記載のオキシアルキレンエーテル。

【請求項 4】 該フェノール類・ジビニルベンゼン付加重体が直鎖状である請求項 1~3 のいずれか記載のオキシアルキレンエーテル。

【請求項 5】 該オキシアルキレンエーテル中のオキシアルキレン含量が 10~95 重量% である請求項 1~4 のいずれか記載のオキシアルキレンエーテル。

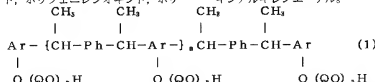
【請求項 6】 請求項 1~5 のいずれか記載の該オキシアルキレンエーテルからなる樹脂用帯電防止剤。

【請求項 7】 ABS、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリアリレート、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンからなる群より選ばれた樹脂と請求項 6 記載の帯電防止剤からなる帯電防止性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規オキシアルキレンエーテル、帯電防止剤および帯電防止性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは ABS、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアリレート、ポリフェニレンオキシド、ポリ



(上式中、Ar はフェノール類の残基、Ph は m-および/または p-フェニレン基、Q は炭素数 2~4 のアルキレン基、m は 1~4 の整数、n は 0~15 の整数、m+2 個の n は同一でも異なってもよく、m+2 個の n の合計は 1~500 である。): 並びに、該オキシアルキレンエーテルからなる樹脂用帯電防止剤である。

類・ジビニルベンゼン付加重体のオキシアルキレンエーテル。

【従来の技術】 従来、芳香族ジビニル化合物とパラ位置に炭素数 1 または 2 のアルキル基を置換基として有するフェノールとの樹脂状付加物が知られている。その製造法は米国特許 2665312 号公報または特公昭 47-6510 号公報に記載されている。また繊維や成形用樹脂等の帯電防止剤、親水性付与剤としてはポリエチレングリコール (平均分子重 1,000~20,000) や高級アルコールのエチレンオキシド付加物、フェノール類のエチレンオキシド付加物などが用いられている。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の帯電防止剤や親水性付与剤は繊維や成形用樹脂に絡み込んだ場合繊維や樹脂との相溶性や耐久性が不十分で、繊維や樹脂に均一に絡み付きにくく、またドライクリーニングや水洗により抜けたり、ブリードアウトすることにより効果が持続しない問題がある。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記樹脂状付加物の誘導体に関し、鋭意検討した結果、新規なオキシアルキレンエーテルを見だし、また該オキシアルキレンエーテルが繊維や樹脂との相溶性や良好で、ドライクリーニング後や水洗後も帯電防止性や親水性効果を高く維持することを見だし、本発明に到達した。

【0004】

【0005】 すなわち本発明は、下記一般式 (1) で示されるフェノール類・ジビニルベンゼン付加重体のオキシアルキレンエーテル。

【0006】 Ar はフェノール類の残基 (水酸基の 1 個および水素原子 1 ないし 2 個を除いた基) であり、フェノール類としては o, m, p 位のいずれかに 1 つの置換基を有し、該置換基が炭素数 1~9 のアルキル基、炭素数 1~3 のアルコキシ基、水酸基、アール置換された炭素数 1~3 のアルキル基から選ばれたものである。例

えば、単環フェノールとしてはクレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコール、グアヤコールなどがあげられる。多環フェノールとしてはフェニルフェノール、クミルフェノール、ベンジルフェノール、ハイドロキノノンモノフェニルエーテル、ナフトール、ベンジルナフトール、ビスフェノールAなどがあげられる。好ましいものは単環フェノールであり、特に好ましくは、*m*-クレゾール、*p*-クレゾールである。

【0007】Phはフェニル基であり、ジビニルベンゼンとしては、*o*-ジビニルベンゼン、*m*-ジビニルベンゼン、*p*-ジビニルベンゼンがあげられるが、好ましくは*m*-ジビニルベンゼン、*p*-ジビニルベンゼンである。ジビニルベンゼン中には主不純物としてエチルビニルベンゼンを含むが、エチルビニルベンゼンは40重量%以下好ましくは20重量%以下である。

【0008】フェノール類・ジビニルベンゼン付加重合体(A)は、特公昭47-6510号公報に記載の方法により得られる。すなわち通常、溶媒の存在下フェノール類とジビニルベンゼンを三フッ化ホウ素などのルイス酸触媒の存在下、反応させることにより得られる。ジビニルベンゼンのフェノール類への付加は水酸基に対し、オルト位の位置である。得られる重合体の平均分子量は通常1,000~10,000、好ましくは2,000~7,000である。

【0009】触媒は、通常フェノール類に対して0.05~5重量%使用する。0.05重量%未満であれば反応速度が低下し、5重量%を越えても反応速度の向上は認められず、不経済である。

【0010】反応温度は通常25~150℃である。25℃未満であれば副反応であるジビニルベンゼン同士の付加反応、あるいはジビニルベンゼンへのアルキル化反応が起こり、また150℃を越えるとジビニルベンゼンへのアルキル化、溶媒へのアルキル化反応が起こり、いずれも目的とするアルキル化付加重合物が得られない。

【0011】溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタレンなどの芳香族系溶媒、ヘキサン、シクロヘキサンなどの炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクタノールなどのアルコール系溶媒、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミドなどの親水性溶媒などがあげられる。好ましくは、芳香族系溶媒であり、特に好ましくはベンゼン、トルエン、キシレンである。

【0012】フェノール類とジビニルベンゼンの反応モル比は通常1:0.8~0.99、好ましくは、1:0.85~0.96である。ジビニルベンゼンが0.8

未満であれば分子量が低く樹脂状物が得られない。0.99を越えると分子量が大きくなりすぎ取扱いが困難となる。

【0013】溶媒量は、フェノール類に対して通常20重量%~300重量%である。溶媒量が20重量%未満の場合、系の粘度が上がり取扱いが困難である。300重量%を越えると反応速度の低下が起こり反応に長時間要したり、溶媒へのアルキル化反応が起こる。

【0014】該フェノール類・ジビニルベンゼン付加重合体(A)は、直鎖状であることが好ましい。

【0015】本発明のオキシアルキレンエーテル(B)

は上記フェノール類・ジビニルベンゼン付加重合体

(A)にアルキレンオキシドを付加反応させることにより得られる。該アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびブチレンオキシドが挙げられ、これらのうち好ましいものはエチレンオキシドおよびエチレンオキシドとプロピレンオキシドの併用(ブロックまたはランダム付加)である。アルキレンオキシドの付加モル数は、通常1~500、好ましくは20~300である。

【0016】アルキレンオキシドの付加方法は通常の方法で良い。すなわちフェノール類・ジビニルベンゼン付加重合体(A)を溶媒中に溶解し、触媒(水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化リチウム、ナトリウムメチラートなどのアルカリ系触媒、三フッ化ホウ素などのルイス酸系触媒など)を加え100~200℃でアルキレンオキシドを投入し、加圧反応することにより本発明のオキシアルキレンエーテル(B)が得られる。

【0017】溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタレンなどの芳香族系溶媒、ヘキサン、シクロヘキサンなどの炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミドなどの親水性溶媒などがあげられる。好ましくは、芳香族系溶媒であり、特に好ましくはベンゼン、トルエン、キシレンである。溶媒量は、フェノール類・ジビニルベンゼン付加重合体に対して通常10~300重量%である。

【0018】本発明のオキシアルキレンエーテル(B)中におけるオキシアルキレン含量は、通常10~95重量%、好ましくは20~90重量%、より好ましくは30~80重量%である。オキシアルキレン含量が10重量%未満であれば、帯電防止性、親水性が不十分であり、95重量%を越えると耐久性が不良となる。

【0019】本発明のオキシアルキレンエーテル(B)は、ABS、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリアクリレート、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどの成形用樹脂や繊維の硬り型帯電防止剤や親水性付

与剤として用いられる。樹脂組成物そのものでも使用できるし、溶媒に溶解した系でも使用される。本発明のオキシアルキレンエーテル (B) の添加量は、成形用樹脂や繊維に対して通常 0.5 ~ 2.0 重量% 好ましくは 3 ~ 15 重量% である。0.5 重量% 未満であれば、効果が十分に発現せず、2.0 重量% を超えると樹脂や繊維の物性 (強度など) を低下させる。

【0020】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに説明するが本発明はこれに限定されるものではない。実施例中の部は重量部、% は重量% を示す。

【0021】実施例 1

特公昭 47-6510 号公報に記載の方法により p-クレーゾール 220 g、ジビニルベンゼン (新日本製鉄化学製: DVB-960, m-, p-ジビニルベンゼン含量 96%) 260 g を反応させフェノール類・ジビニルベンゼン付加重合体 (A) を得た。得られた (A) の平均分子量は 4,500 (GPC より) で、¹H NMR, ¹³C NMR より直鎖状であることを確認した。上記で得られた (A) をキシレンで希釈したもの 800 g (A) の含有量 300 g) を 3 L オートクレープ (SUS 製) に仕込み、水酸化カリウム 1 g を投入し、窒素置換後 160 °C でエチレンオキシド 400 g を 8 時間で投入し、5 時間加熱し、吸着剤 (協和化学工業製: キョウワード 600) 3 g を加え、スパークフィルターで濾過し、本発明のオキシアルキレンエーテル (B) のキシレン溶液 (1) を得た。(B) の含有量は、58% で、粘度 56,000 cP (25 °C) の淡黄色液状物であった。

【0022】実施例 2

特公昭 47-6510 号公報に記載の方法により m-クレーゾール 220 g、ジビニルベンゼン (新日本製鉄化学製: DVB-810, m-, p-ジビニルベンゼン含量 81%, エチルビニルベンゼン 18%) 300 g を反応させフェノール類・ジビニルベンゼン付加重合体 (A) を得た。得られた (A) の平均分子量は 3,500 (GPC より) で、¹H NMR, ¹³C NMR より直鎖状であることを確認した。上記で得られた (A) をキシレンで希釈したもの 800 g (A) の含有量 300 g) を 3 L オートクレープ (SUS 製) に仕込み、水酸化カリウム 1 g を投入し、窒素置換後 160 °C でエチレンオキシド 300 g を 8 時間で投入し、5 時間加熱し、吸着剤 (協和化学工業製: キョウワード 600) 3 g を加え、スパークフィルターで濾過し、本発明の (B) のキシ

比較物

- 実施例 1 で得た平均分子量 4,500 の (A) (5)
 平均分子量 2,000 のポリエチレングリコール (6)
 平均分子量 1,000 のポリエチレングリコール (7)
 オレイルアルコールエチレンオキシド 30 モル付加物 (8)
 ノニルフェノールエチレンオキシド 40 モル付加物 (9)

レン溶液 (2) を得た。(B) の含有量は、55% で、粘度 33,000 cP (25 °C) の淡黄色液状物であった。

【0023】実施例 3

特公昭 47-6510 号公報に記載の方法により p-クレーゾール 220 g、ジビニルベンゼン (新日本製鉄化学製: DVB-960, m-, p-ジビニルベンゼン含量 96%) 260 g を反応させフェノール類・ジビニルベンゼン付加重合体 (A) を得た。得られた (A) の平均分子量は 4,500 (GPC より) で、¹H NMR, ¹³C NMR より直鎖状であることを確認した。上記で得られた (A) をキシレンで希釈したもの 800 g (A) の含有量 300 g) を 3 L オートクレープ (SUS 製) に仕込み、水酸化カリウム 1 g を投入し、窒素置換後予め混合したエチレンオキシド 300 g, プロピレノキシド 50 g を 15 時間で投入し、10 時間加熱し、吸着剤 (協和化学工業製: キョウワード 600) 3 g を加え、スパークフィルターで濾過し、本発明の (B) のキシレン溶液 (3) を得た。(B) の含有量は、57% で、粘度 35,000 cP (25 °C) の淡黄色液状物であった。

【0024】実施例 4

特公昭 47-6510 号公報に記載の方法により ノニルフェノール 220 g、ジビニルベンゼン (新日本製鉄化学製: DVB-960, m-, p-ジビニルベンゼン含量 96%) 117 g を反応させフェノール類・ジビニルベンゼン付加重合体 (A) を得た。得られた (A) の平均分子量は 3,800 (GPC より) で、¹H NMR, ¹³C NMR より直鎖状であることを確認した。上記で得られた (A) をトルエンで希釈したもの 800 g (A) の含有量 300 g) を 3 L オートクレープ (SUS 製) に仕込み、水酸化ナトリウム 1 g を投入し、窒素置換後 160 °C でエチレンオキシド 300 g を 8 時間で投入し、5 時間加熱し、吸着剤 (協和化学工業製: キョウワード 600) 3 g を加え、スパークフィルターで濾過し、本発明の (B) のトルエン溶液 (4) を得た。(B) の含有量は、55% で、粘度 28,000 cP (25 °C) の淡黄色液状物であった。

【0025】性能試験

実施例 1 ~ 4 のオキシアルキレンエーテル溶液 (1) ~ (4) および下記比較物を用いて、樹脂との相溶性、帯電防止性 (ドライクリーニング後、水洗後) 評価を行った。結果を表 1 ~ 5 に示す。

試験方法

下記に示す成形用樹脂に本発明の(1)～(4) (溶剤を飛ばしたものを)、比較物を8重量%添加し、ラボプラストミル(容量:60ml, 東洋精機(株)製)に仕込み200～300℃, 60rpmにて5分間溶融混練し、帯電防止性評価用樹脂組成物[1]～[9]を作成した。(ブランクは無添加)

ついで、加圧成形機を用い180～250℃, 100Kg/cm²の加圧下にて熱プレスで1分間押し、その後40℃, 100Kg/cm²の冷却プレスで冷却することにより厚さ2mmの角試験片を作成し、下記に示す処理および条件にて表面固有抵抗を測定した。

(1) 成形後、角試験片をそのまま20℃, 湿度65%RH雰囲気下に24時間放置。

(2) 成形後、角試験片をパークレンで洗浄処理し、乾燥後20℃, 湿度65%RH雰囲気下に24時間放置。

(3) 成形後、角試験片を洗剤(マメレモン:ライオン

ABS樹脂での性能評価結果

樹脂組成物	相溶性	帯電防止性(表面固有抵抗)		
		配合後	10分経過後	水洗後
[1]	○	5×10^8	6×10^8	6×10^8
[2]	○	7×10^8	7×10^8	9×10^8
[3]	○	7×10^{11}	9×10^{11}	8×10^{11}
[4]	○	9×10^8	1×10^{11}	2×10^{11}
[5]	○	$10^6 <$	$10^6 <$	$10^6 <$
[6]	×	7×10^4	6×10^3	8×10^3
[7]	×	6×10^3	1×10^3	2×10^3
[8]	×	1×10^4	4×10^3	5×10^3
[9]	×	2×10^4	3×10^3	6×10^3
ブランク	—	$10^6 <$	$10^6 <$	$10^6 <$

【0027】

【表 2】

(株)製)水溶液で洗浄処理し、ついでイオン交換水で十分に洗った後、表面の水分を乾燥し、20℃, 湿度65%RH雰囲気下に24時間放置。相溶性は外観の潤りで判定した。

○:潤りなし ×:一部が白く潤る

(使用した成形用樹脂)

ABS樹脂:日本合成ゴム(株)製JSR-ABS10
ポリエステル樹脂:(イ)東洋紡績(株)製パイロバットEMC-307

(ロ)東レ(株)製1401-X06(ポリブチレンテ
レフタレート)

ポリスチレン樹脂:旭化成(株)製スタイロン600

ポリカーボネート樹脂:三菱化成(株)製ノバックス
7025A

【0026】

【表 1】

ポリエステル樹脂（イ）での性能評価結果

樹脂	組成物	相溶性	帯電防止性（表面固有抵抗）		
			配合後	ドライクリーニング後	水洗後
[1]	○		5×10^9	7×10^9	8×10^9
[2]	○		3×10^9	5×10^9	6×10^9
[3]	○		5×10^{10}	6×10^{10}	6×10^{10}
[4]	○		7×10^9	7×10^9	9×10^9
[5]	○		1×10^{10}	1×10^{10}	1×10^{10}
[6]	×		5×10^{10}	7×10^{10}	8×10^{10}
[7]	×		2×10^{10}	3×10^{10}	6×10^{10}
[8]	×		4×10^{10}	7×10^{10}	5×10^{10}
[9]	×		5×10^{10}	5×10^{10}	4×10^{10}
ブランク	—		1×10^{10}	1×10^{10}	1×10^{10}

【0028】

【表 3】

ポリエステル樹脂（ロ）での性能評価結果

樹脂	組成物	相溶性	帯電防止性（表面固有抵抗）		
			配合後	ドライクリーニング後	水洗後
[1]	○		7×10^9	8×10^9	8×10^9
[2]	○		6×10^9	8×10^9	8×10^9
[3]	○		4×10^{10}	5×10^{10}	6×10^{10}
[4]	○		8×10^9	8×10^9	1×10^{10}
[5]	○		1×10^{10}	1×10^{10}	1×10^{10}
[6]	×		5×10^{10}	1×10^{10}	9×10^{10}
[7]	×		4×10^{10}	5×10^{10}	3×10^{10}
[8]	×		4×10^{10}	3×10^{10}	5×10^{10}
[9]	×		6×10^{10}	5×10^{10}	4×10^{10}
ブランク	—		1×10^{10}	1×10^{10}	1×10^{10}

【0029】

【表 4】

ポリスチレン樹脂での性能評価結果

樹脂組成物	相溶性	帯電防止性（表面固有抵抗）		
		配合後	ドライクリーニング後	水洗後
[1]	○	3×10^{10}	4×10^{10}	5×10^{10}
[2]	○	2×10^{10}	3×10^{10}	3×10^{10}
[3]	○	4×10^{11}	4×10^{11}	6×10^{11}
[4]	○	7×10^{10}	7×10^{10}	9×10^{10}
[5]	○	$10^4 <$	$10^4 <$	$10^4 <$
[6]	×	5×10^{14}	5×10^{14}	7×10^{14}
[7]	×	3×10^{14}	1×10^{14}	2×10^{14}
[8]	×	6×10^{14}	6×10^{14}	5×10^{14}
[9]	×	6×10^{14}	7×10^{14}	6×10^{14}
ブランク	—	$10^4 <$	$10^4 <$	$10^4 <$

【0030】

【表 5】

ポリカーボネート樹脂での性能評価結果

樹脂組成物	相溶性	帯電防止性（表面固有抵抗）		
		配合後	ドライクリーニング後	水洗後
[1]	○	1×10^{10}	1×10^{10}	2×10^{10}
[2]	○	8×10^9	9×10^9	9×10^9
[3]	○	3×10^{11}	5×10^{11}	6×10^{11}
[4]	○	2×10^{10}	3×10^{10}	2×10^{10}
[5]	○	1×10^{10}	1×10^{10}	1×10^{10}
[6]	×	3×10^{14}	5×10^{14}	3×10^{14}
[7]	×	7×10^{13}	1×10^{14}	8×10^{14}
[8]	×	4×10^{14}	3×10^{14}	5×10^{14}
[9]	×	3×10^{14}	2×10^{14}	4×10^{14}
ブランク	—	1×10^{10}	1×10^{10}	1×10^{10}

【0031】

【発明の効果】本発明の新規オキシアリレンエーテルは、フェノール類・ジビニルベンゼン付加重合体のアル

キレンオキサイド付加物であり、成形用樹脂や繊維の破り込み用帯電防止剤および親水性付与剤として有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C09K 3/16

識別記号

102

庁内整理番号

F I

技術表示箇所